



RECEIVED

OCT 0 4 2002

TC 1700

Publication number: KR1998-0012067

Date of publication of application: 30.04.1998

Application number: KR1997-0035564

Date of filing: 28.07.1997

Title ; ETCHING SOLUTION, ROUGHENING TREATMENT OF COPPER SURFACE, AND MANUFACTURE OF PRINTED WIRING BOARD

Abstract

A method of roughening the copper surface using an etching solution provides the copper having a roughened surface excellent in acid resistance thereon, by specifying components contained in an etchant. In the method for manufacturing a printed wiring substrate, after an internal layer material is degreased and pre-dipped, a copper foil of the internal layer material is etched with etchant for roughening, and then it is pickled, rust-proofed and dried, and then the copper foil of the internal layer material is patterned to form a copper conductive pattern, and then an external layer material is laminated on the surface of the copper conductive pattern of the internal layer material. Therefore, a processing number is reduced without generating a defect such as a pink ring, etc. The etchant may contain oxo acid or its derivative, peroxide or its derivative, azole and chloride as halogenide. The azole may include benzotriazol (BTA). The chloride may be included in the etchant in the form of sodium chloride. By using the etchant, the roughened surface having deep recessed part and insoluble in acid is formed on the surface of copper. Then in the succeeding laminating process, an outer layer material such as a resin is strongly adhered on a copper electric conductive pattern.

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. <sup>8</sup> (11) 공개번호 특 1998-0012067  
H01L 21 /306 (43) 공개일자 1998년 04월 30일

(21) 출원번호 특 1997-0035564

(22) 출원일자 1997년 07월 28일

(30) 우선권주장 96-216016 1996년 07월 29일 일본(JP)

(71) 출원인 96-223276 1996년 08월 07일 일본(JP)  
가부시끼가이샤 에바라덴신 가이또 고이찌로오

F01-25805001

(72) 발명자 일본국 도오교도 오타구 하네다-아사하초 11-1  
모리가와 요시히코

일본국 가나가와켄 후지사와시 엔도 823-1-203

센비끼 가즈노리

일본국 가나가와켄 후지사와시 가와나 845-201

야마자끼 노부히로

(74) 대리인 일본국 가나가와켄 후지사와시 겐교 5-1-27-205  
박해선, 조영원

심사청구 : 없음

(54) 에칭액, 구리표면의 조화처리 방법, 및 인쇄 배선 기판의 제조 방법

요약

에칭액 및 구리표면의 조화처리 방법 각각에 의하면, 내산성이 우수한 조면을 갖는 구리가 제공되고, 인쇄 배선 기판의 제조시에 구리 도전 패턴층과 외층 재료를 서로에 대해서 견고하게 고착함으로써 다른 처리가 불필요하여 제조공정이 단순화된다. 이 에칭액은 황산과 같은 옥소산, 과산화수소와 같은 과산화물, 및 아질 및 염소와 같은 보조 성분을 함유할 수도 있다. 상기 아질은 벤조트리아졸(BTA)을 포함할 수도 있다. 상기 염소는 염화나트륨(NaCl)의 형태일 수도 있다. 상기 에칭액은 구리표면을 바늘모양으로 조화(組化)한다.

대표도

도3

영세서

## 도면의 간단한 설명

제1도는 종래의 인쇄 배선 기판의 제조 방법을 나타내는 공정 흐름도.

제2도는 본 발명의 실시예에 따른 에칭 용액 또는 에칭액에 의한 에칭 메카니즘을 나타내는 개략도.

제3도는 본 발명의 실시예에 따른 인쇄 배선 기판의 제조 방법을 나타내는 공정 흐름도.

제4a도 및 4b도는 본 발명의 실시예 1에서의 에칭액에 의해 에칭처리된 구리-피복 적층판의 표면을 나타내는 전자현미경 사진.

제5a도는 본 발명의 실시예 1에서의 에칭처리 이전의 구리-피복 적층판의 단면을 나타내는 전자현미경 사진.

제5b도는 제5a도에 나타난 사진의 도해도.

제6a도는 본 발명의 실시예 1에서의 에칭처리 이후의 구리-피복 적층판의 단면을 나타내는 전자현미경 사진.

제6b도는 제6a도에 나타난 사진의 도해도.

제7a도 및 7b도는 본 발명의 실시예 2에서의 에칭액에 의해 에칭처리된 구리-피복 적층판의 표면을 나타내는 전자현미경 사진.

제8a도 및 8b도는 본 발명의 실시예 2에서의 에칭액에 의해 에칭처리된 구리-피복 적층판의 표면을 나타내는 전자현미경 사진.

제9a도 및 9b도 내지 15a도 및 15b도는 본 발명의 실시예 4 내지 10에서의 에칭액들에 의해 에칭처리된 구리-피복 적층판들의 각각의 표면을 나타내는 전자현미경 사진.

## \* 도면의 주요부분에 대한 부호의 설명

A : 가장 깊은 부분(또는 최심부)	Cu : 구리
E : 에칭액	L : 캐리어층

## 발명의 상세한 설명

### 발명의 목적

### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은, 구리박 또는 구리판을 에칭처리하는 기술에 관한 것으로 더 상세하게는 구리박 또는 구리판의 표면이 바늘모양의 돌기를 갖도록 표면을 조화(粗化 : roughening) 하는 에칭 용액 또는 에칭액에 관한 것이며, 또한 구리표면을 조화처리하는 방법, 및 핑크 링과 같은 흠이 발생하는 것을 방지할 수 있게 제조 공정의 수를 감축할 수 있는 인쇄배선 기판의 제조 방법에 관한 것이다.

종래, 다층 인쇄 배선 기판은 내층 재료, 외층 재료 및 프리프레그(prepregs)를 서로에 대해 적층시켜서 제조하고 있다.

내층 재료 등으로서는, 표면에 구리박이 적층되어 있는 구리-피복 적층판(laminate)이 사용된다. 일반적으로, 다층 인쇄 배선 기판은, 구리-피복 적층판을 먼지 제거 등과 같은 사전처리(회로형성 이전의 예비처리)를 실시하고; 구리-피복 적층판을 패터닝 처리등을 실시하여 구리 도전 패턴층을 형성(회로형성)하고; 조화처리를 실시하여 내층 재료인 상기 구리 도전 패턴층의 표면의 조화(粗化)시키고; 상기 내층 재료 또는 구리 도전 패턴층의 조면(粗面)상에 수지, 필름, 잉크 등의 외층 재료를 적층하여 적층판을 형성(라미네이팅)하고; 상기 적층판에 관통공을 형성하여 전해도금을 실시함으로써 제조된다.

도 1에 나타난 바와 같이, 회로형성 이전의 예비처리는, 일반적으로, 녹방지 피막의 제거, 수세, 마이크로-에칭, 수세, 족방지, 수세, 및 건조처리를 포함한다. 전술한 조면화처리는, 구리 도전 패턴층의 표면에 산화제인 구리 또는 산화제인 구리와 같은 구리 산화물층을 형성하는 제 1의 방법(흑화방법), 전술한 구리산화물층을 그 산화물층의 형상을 유지하면서 환원제를 이용하여 금속 구리로 환원하는 제 2의 방법(환원방법), 무전해 구리도금에 의해 구리 도전 패턴층의 표면에 조악한 입자의 금속 구리층을 형성하는 제 3의 방법(무전해 동도금법)들중의 한 방법에 의해 실시된다.

전술한 제 1의 방법에서는, 다음의 처리들, 즉 알칼리 탈지(degreasing), 수세, 산성 탈지, 수세, 마이크로-에칭, 수세, 프리딤핑(predipping), 흑화, 수세, 및 건조 처리들이 순차적으로 실시된다. 전술한 제 2의 방법에서는, 다음의 처리들, 즉 알칼리 탈지, 수세, 산성 탈지, 수세, 마이크로-에칭, 수세, 프리딤핑, 흑화, 수세, 환원, 수세, 녹방지, 수세, 및 건조 처리들이 실시된다. 또한 전술한 제 3의 방법에서는, 다음의 처리들, 즉 알칼리 탈지, 수세, 산성 탈지, 수세, 마이크로-에칭, 수세, 프리딤핑, 흑매 부여, 수세, 흑매 활성화, 수세, 무전해 구리도금, 수세, 산세, 수세, 녹방지, 수세, 및 건조 처리들이 실시된다 (도 1 참조).

그러나, 불행히도, 상기 제 1의 방법은 중대한 문제점을 갖고 있다. 좀더 구체적으로 말하자면, 일반적으로 구리 산화물이 산에 용해되어 버린다. 따라서, 구리도전 패턴층의 산화구리가 관통공의 형성으로 인해 관통공의 내면에 노출되고, 이후의 공정인 전기도금시에 에칭 용액 또는 에칭액중에 구리 도전 패턴층이 침지되는 경우에 산화구리가 에칭액중의 황산과 반응을 일으키게 되어 황산구리의 형태로 에칭액중에 용해되고, 결국, 도전 패턴층상에 소위 핑크 링(pink ring)이라고 하는 흠을 발생시키는 문제점이 있다.

또한, 상기 제 2의 방법에서는, 산화물을 형성시킨 후에 산화구리를 금속구리로 환원시킬 필요가 있어서, 처리공정의 수를 증대시키는 문제점이 있다. 또한, 환원을 행하기 위한 환원제가 값이 비싸기 때문에, 인쇄 배선 기판의 제조 비용을 증대시키는 문제점이 있다. 마찬가지로, 상기 제 3의 방법에서도, 처리공정의 수가 많다는 문제점이 있다.

### 발명이 이루고자하는 기술적 과제

본발명은 전술한 종래기술의 단점을 감안하여 만들어진 것이다.

따라서, 본 발명은 조면의 내산성이 증대된 구리 도전 패턴층을 제공할 수 있는 에칭 용액 또는 에칭액을 제공하는 것을 목적으로 한다.

또한 본 발명은, 구리 도전 패턴층과 외층 재료를 서로에 대해서 견고하게 고착시킴으로써 인쇄 배선 기판의 제조에 있어서의 공정의 수를 감축할 수 있는, 구리표면의 조화처리 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

또한, 본 발명은, 도전 패턴층상에 핑크 링과 같은 흠이 발생하는 것을 방지할 수 있는, 인쇄배선 기판의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

### 발명의 구성 및 작용

본 발명의 일 특징에 따르면 에칭액이 제공되는데, 이 에칭액은, 다음의 식들 즉  $X_m(OH)_m$  및  $H_mXO_m$ , ( $X$ 는 중신원자,  $m$ 은 0

이상의 정수, n은 10이상의 정수) 중의 하나로 표현되는 옥소산 군으로부터 선택된 하나 이상의 제 1화합물 및 이의 유도체와, 과산화물 군으로부터 선택된 하나 이상의 제 2화합물 및 이의 유도체를 함유하는 주 성분과, 하나 이상의 아졸과 하나 이상의 할로겐화물을 함유하는 보조 성분을 포함한다.

본 발명의 바람직한 실시예에 따르면, 상기 식중의 정수 m이 20이상이다.

본 발명의 바람직한 실시예에 따르면, 상기 식중의 정수 m+n이 40이상이다.

본 발명에서 사용하기에 적합한 옥소산은 전형적으로 황산( $H_2SO_4$ )을 포함한다. 또한, 상기 옥소산은 질산( $HNO_3$ ), 붕산( $H_3BO_3$ ), 과염소산( $HClO_4$ ), 염소산( $HClO_3$ ), 인산( $H_3PO_4$ ) 등을 포함할 수도 있다. 상기 옥소산은 2-히드록시에탄-1-술포산( $HOCH_2SO_3H$ ), 메탄술포산( $CH_3SO_3H$ ), 아미노술포산( $NH_2SO_3H$ ), 히드록시벤젠술포산( $HOCH_3SO_3H$ ), 니트로벤젠술포산( $NO_2C_6H_4SO_3H$ ), p-아미노벤젠술포산( $NH_2C_6H_4SO_3H$ )등을 유도할 수도 있다.

본발명에서의 옥소산 및 이의 유도체의 농도는 구리표면의 결과적인 조도를 감안하여 선택된다. 옥소산 및 이의 유도체의 농도가 너무 낮거나 너무 높으며, 구리표면에 충분한 요철이 제공되지 않는다. 예컨대, 각각, 황산( $H_2SO_4$ )의 경우, 이의 농도는 바람직하게 40 내지 300g/l, 더 바람직하게는 65 내지 200g/l이고 ; 2-히드록시에탄-1-술포산( $HOCH_2SO_3H$ )의 경우, 이의 농도는 더 바람직하게는 60 내지 300g/l, 더 바람직하게는 100 내지 250 g/l 이고 ; 메탄술포산( $CH_3SO_3H$ )의 경우 이의 농도는 바람직하게는 60 내지 300g/l, 더 바람직하게는 60 내지 180 g/l 이다.

과산화물은 전형적으로 과산화수소( $H_2O_2$ )를 포함할 수도 있고, 과산화물 유도체는 과옥소산, 과옥소산염 등을 포함할 수도 있다. 특히, 과산화물 및 이의 유도체로서 바람직하게는 과산화수소, 과옥소모노산 또는 이의 염이 사용된다. 과옥소산은 과옥소모노황산( $H_2SO_5$ ), 과옥소질산( $HNO_5$ ), 과옥소모노인산( $H_3PO_5$ ), 과옥소크롬산( $H_2CrO_5$ ), 과옥소붕산( $HBQ$ ,  $HBQ_4$ ,  $HBQ_5$ )등을 포함할 수도 있다. 과옥소산염은 과옥소모노황산칼륨( $K_2SO_5$ ), 히드로젠과옥소황산칼륨( $KHSQ$ ), 과옥소질산칼륨( $KNQ$ ), 과옥소모노인산나트륨( $Na_3PO_5$ ), 과옥소크롬나트륨( $Na_2CrO_5$ ), 과붕산나트륨( $NaBQ$ ,  $NaBQ_4$ ,  $NaBQ_5$ )등을 포함할 수도 있다.

본 발명에서의 과산화물 또는 이의 유도체의 농도는, 적정 에칭률을 나타내는 농도이다. 과산화물 또는 이의 유도체의 농도가 너무 낮으면 에칭률이 너무 낮아 실제적으로 사용할 수가 없고 ; 과산화물 또는 이의 유도체의 농도가 소정의 값을 초과하면, 에칭률이 너무 높아 제거가 곤란하다. 예컨대, 각각, 과산화수소( $H_2O_2$ )의 경우, 이의 농도는 바람직하게는 20 내지 200g/l, 더 바람직하게는 40 내지 80 g/l이고 ; 과옥소모노황산칼륨( $K_2SO_5$ )의 경우, 이의 농도는 바람직하게 60 내지 300 g/l, 더 바람직하게는 120 내지 250 g/l이다.

또한 에칭액은 하나 이상의 아졸과 하나 이상의 할로겐화물을 함유하는 보조 성분을 포함한다. 아졸은 트리아졸, 피콜, 옥사졸, 티아졸 등을 포함할 수도 있다. 티아졸 및 이의 유도체는 벤조트리아졸(BTA), 5-메틸벤조트리아졸 등을 포함할 수도 있다. 본 발명의 에칭액에서의 아졸 농도는 구리표면에 요철을 제공하기에 충분한 농도이다. 아졸 농도가 너무 낮으면, 에칭능력이 충분히 발휘되지 않으며 ; 아졸 농도가 소정의 값을 초과하면, 표면조도가 변하지 않는다. 예컨대, 에칭액에서 아졸로서 사용된 벤조트리아졸(BTA)의 농도는 바람직하게는 0.1 내지 20 /l, 더 바람직하게는 1 내지 10g/l이다.

할로겐화물은 형식적으로 염산, 염산염 등의 염화물을 포함할 수도 있다. 염화물은 염화나트륨( $NaCl$ ), 염화칼륨( $KCl$ ), 염화제일주석( $SnCl_2$ ) 등을 포함할 수도 있다. 본 발명의 에칭액에서의 할로겐화물 농도는 구리표면에 요철을 제공하기에 충분한 농도이다. 할로겐화물 농도가 너무 낮으면, 표면조도가 너무 낮고 ; 할로겐화물 농도가 소정의 값을 초과하면, 대칭에 표면조도가 감소된다. 염화나트륨( $NaCl$ ), 염화칼륨( $KCl$ ), 염화제일주석( $SnCl_2$ ) 등의 염화물을 에칭액에서 할로겐화물로서 사용하는 경우, 에칭액중의 염소 농도가 바람직하게는 0.0006 내지 1.21 /l, 더 바람직하게는 0.0006 내지 0.182 g/l이 되도록 염화물의 농도를 선택한다. 예컨대, 에칭액에서 할로겐화물로서 사용된 염화나트륨( $NaCl$ )의 농도는 바람직하게는 0.001 내지 2 g/l, 더 바람직하게는 0.01 내지 0.3 g/l이다.

본 발명의 또다른 특징에 따르면, 구리표면의 조화처리 방법이 제공된다. 상기 방법은 구리 표면을 에칭액, 즉 다음의 식들 즉  $XQ_m(OH)_n$  및  $H_mXQ_n$  ( $X$ 는 중심원자,  $m$ 은 0 이상의 정수,  $n$ 은 10이상의 정수) 중의 하나로 표현되는 옥소산 군으로부터 선택된 하나 이상의 제 1화합물 및 이의 유도체와, 과산화물 군으로부터 선택된 하나 이상의 제 2화합물 및 이의 유도체를 함유하는 주 성분과, 하나 이상의 아졸과 하나 이상의 할로겐화물을 함유하는 보조 성분을 포함하는 에칭액을 이용한

에칭을 실시하여 상기 구리 표면에 바늘모양의 돌기를 형성하는 공정을 포함한다.

본 발명의 또다른 특징에 따르면, 적층 구리박상의 절연층을 갖는 내층 재료를 이용한 인쇄 배선 기판의 제조방법이 제공된다. 상기 방법은 내층 재료의 구리박의 표면을 에칭액, 즉 다음의 식들 즉  $X_m(OH)_n$  및  $H_nXO_{m+n}$  (X는 중심원자, m은 0 이상의 정수, n은 10 이상의 정수) 중의 하나로 표현되는 옥소산 군으로부터 선택된 하나 이상의 제 1 화합물 및 이의 유도체와, 과산화물 군으로부터 선택된 하나 이상의 제 2 화합물 및 이의 유도체를 함유하는 주 성분과, 하나 이상의 아졸과 하나 이상의 할로겐화물을 함유하는 보조 성분을 포함하는 에칭액에 의해 조화 처리하는 공정과, 상기 조화된 구리박을 패터닝을 실시하여 구리 도전 패턴층을 형성하는 공정과, 상기 구리 패턴층의 표면에 절연 외층 재료를 적층하는 공정들을 포함한다.

본 발명의 바람직한 실시예에 있어서, 상기 에칭액을 이용한 조화처리공정 이전에 탈지 처리 및 프리딤핑 처리를 실시한다.

본 발명의 에칭액에 의하면, 구리의 침지시에, 보조제에 의해 구리의 표면에 캐리어층이 형성된다. 또한 본 발명의 에칭액에 의하면, 구리는 그의 표면에 존재하는 결정 층으로부터 선택적으로 구리 이온의 형태로 용출되어 전자를 방출한다. 방출된 전자가 캐리어층을 통해 과산화물에 보내져, 이 과산화물은 환원되고 캐리어층과 에칭액간의 계면에 물이 생성된다. 그래서, 캐리어층을 가로질러 구리 이온의 농도 구배가 발생하며, 농도는 구리 주위에서 증가되고 에칭액 주위에서 감소되어, 국부 전지로서의 기능을 한다. 결국, 구리 이온의 농도가 증가하는 구리표면의 가장 깊은 부분(또는 최심부)으로부터 구리가 선택적으로 용해되어, 구리 표면에 요철이 형성된다.

이하, 첨부도면을 참조하여 본 발명을 상세히 설명한다.

도 2에는, 본 발명의 실시예에 따른 에칭 용액 또는 에칭액에 침지되었을때에 발생하는 구리의에칭 방식이 개략적으로 도시되어 있다. 이 에칭액은 다음의 식들, 즉

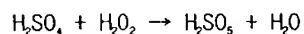


(X : S, P, N 등의 중심 원자, m : 00이상의 정수, n : 10이상의 정수)

중의 하나로 표현되는 옥소산 군으로부터 선택된 하나 이상의 제 1 화합물 및 이의 유도체와, 과산화물 군으로부터 선택된 하나 이상의 제 2 화합물 및 이의 유도체를 함유하는 주 성분을 포함한다. 또한 상기 에칭액은 하나 이상의 아졸을 함유하는 보조 성분을 포함한다. 더불어, 상기 에칭액은 하나 이상의 할로겐화물을 포함할 수도 있다. 도시된 실시예에서는, 옥소산, 과산화물, 아졸, 및 할로겐화물로서, 각각, 황산( $H_2SO_4$ ), 과산화수소( $H_2O_2$ ), 벤조트리아졸(BTA), 및 염화나트륨(NaCl)형태의 염소가 사용된다.

도시된 실시예의 에칭액에 의한 구리표면의에칭 메카니즘은 다음과 같이 추측된다.

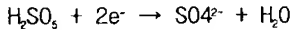
도 2에 나타난 바와 같이, 에칭액 (E) 중에 구리 (Cu)가 침지되면, 상기 구리의 표면에는 벤조트리아졸에 의해 염소 이온을 함유하는 캐리어층(L)이 형성된다. 에칭액(E)중에서 황산( $H_2SO_4$ )이 과산화수소( $H_2O_2$ )에 의해 산화되고, 그 결과, 과옥소 모노황산( $H_2SO_5$ )이 생성된다. 그 반응식은 다음과 같다.



구리(Cu)는 그의 표면에 존재하는 다수의 결정 층들로부터 선택적으로 구리 이온의 형태로 에칭액(E)중에 용출되어 전자를 방출한다. 그 식은 다음과 같다.



방출된 전자들이 캐리어층(L)을 통해 과산화일황산에 보내져 이 과산화일황산이 환원되고, 캐리어층(L)과 에칭액(E)간의 계면에 물이 생성된다. 그 식은 다음과 같다.



전술한 바와 같이, 아몰의 효과로 인해 결정 흡 또는 구리의 입계에는 부식이 발생하고, 반면에, 염소 이온(Cl-)은 구리의 표면을 보호하고 입계를 제외한 부식을 방지한다. 그래서, 캐리어층(L)은 구리(Cu)의 표면을 정정상태에 유지함과 동시에 전자의 매개층으로서 가능하여, 구리(Cu)와 과산화일황산(H<sub>2</sub>SO<sub>5</sub>)간의 직접반응을 규제한다.

캐리어층(L)에는, 배리어층(L)과 에칭액(E)간의 계면에 생성된 물로 인해 발생하는 구리 이온의 농도 구배가 일어나는데, 농도는 구리(Cu) 근방에서 증가하고 에칭액(E) 근방에서 감소한다. 또한 에칭액(E)의 유동은 도 2의 A부분으로 나타낸 각 홈의 가장 깊은 부분(또는 최심부)에서 최소여서, 이 최심부(A)에서의 국부 전지로서의 작용이 증진되고 구리 표면이 깊게 에칭되어, 결국, 구리표면은 조면화되어 급경한 요철을 갖게 된다.

전술한 바와 같이, 도식된 실시예의 에칭액에 의하면, 구리(Cu)의 표면에는 산에 대해 불용성인 조면(또는 요철)이 형성된다. 그래서, 인쇄 배선 기판등의 제조시에 구리 도전 패턴층과 수지와 같은 외층 재료를 서로 견고하게 고착시키며, 소프트 에칭 등의 처리도 생략되어, 제조공정의 수가 단축된다.

도 3에는, 본 발명의 실시예에 따른 인쇄 배선 기판의 제조 방법을 나타내는 공정 흐름도가 도시되어 있다.

이 실시예에서는, 에폭시 수지 등으로 제조된 수지판의 표면에 구리박을 적층시킨 내층 재료를 이용하여, 도 3에 나타난 바와 같이, 후술하는 회로형성 이전의 예비처리공정, 패터닝 등의 회로 형성 공정, 외층 재료의 적층 공정, 및 관통공 형성 공정 등을 통해 인쇄 배선 기판이 제조된다. 회로형성의 이전의예비처리 공정에서는, 내층 재료에 대하여 알칼리 탈지, 수세, 산성 탈지, 수세, 프리딤핑, 에칭, 수세, 산세, 수세, 녹방지, 수세, 및 건조 등의 처리가 행해진다.

예컨대, 회로형성 이전의 예비처리 공정, 적층 공정, 및 관통공 형성 공정은 전술한 종래기술에서 공지된 것들이다. 알칼리 탈지, 산성 탈지, 프리딤핑, 산세, 녹방지, 및 건조 등의 처리는 공지의 처리에 의해 대체되므로, 이에 대한 설명은 생략하기로 한다.

회로형성 이전의 예비처리 공정에서의 에칭에서는, 옥소산으로서 황산(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)을, 과산화물로서 과산화수소(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)를, 염소로서 염화나트륨(NaCl)을, 그리고 아몰로서 벤조트리아졸(BTA)을 배합시킨 에칭액을 이용하여, 이 에칭액에 내층 재료를 침지하여, 내층 재료의 구기박의 표면을 에칭한다.

이러한 에칭액을 이용하여 에칭처리 행함으로써, 구리의 표면에는 요철이 깊고 가파르며 산에 대해 불용성인 조면이 형성된다. 그러므로, 이후의 적층공정에서 구리 도전 패턴층에 수지 등의 외층 재료를 견고하게 고착시킬 수가 있고, 산화구리 등이 생성되므로, 관통공 형성 이후의 전해도금중에 소위 핑크 링이라고 하는 흠이 발생하지 않는다.

본 실시예에서는, 도 1 및 3의 공정 흐름도의 비교에서 분명한 바와 같이, 회로형성 공정과 적층 공정 사이에 녹방지 처리가 불필요하므로 제조 공정 또는 처리의 수를 감축시킬 수가 있어서, 인쇄 배선기판의제조 비용을 저감시킬 수 있을뿐만 아니라 제조에 소요되는 시간을 단축시킬 수가 있다.

이하, 본 발명의 실시예를 설명한다.

### 실시예 1

먼저 아래 표 1에 나타난 바와 같은 조성을 갖는 제 1의 수용액인 에칭용액 또는 에칭액을 준비했다.

[표 1]

온도 : 20℃	
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	25 g/l
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	90 g/l

유리조작으로 충전된 에폭시 수지의 구리-피복 적층판의 표면을 상기 준비된 에칭액중에 1분간 침지하여 녹방지 피막을 제거했다. 다음에, 아래의 표 2에 나타난 바와 같은 조성을 갖는 제 2의 에칭 용액 또는 에칭액중에 5분간 침지하여 구리-피복 적층판의 구리표면을 에칭에 의해 조면화시켰다.

[표 2]

온도 : 25℃	
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	80 g/l
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	90 g/l
BTA	5 g/l
NaCl	0.2 g/l

다음에, 상기 에칭된 구리-피복 적층판의 구리표면을 전자현미경(SEM)에 의해 관찰하여, 표면에 도 4a 및 4b에 나타난 바와 같은 바늘모양의 돌기들이 형성된 것을 확인하였다. 또한, 구리-피복 적층판의 에칭처리 전후의 단면을 관찰하여, 에칭처리 이전의 표면(S<sub>1</sub>)은 도 5a 및 5b에 나타난 바와 같이 평탄하고, 반면에 에칭처리 이후의 표면(S<sub>2</sub>)은 도 6a 및 6b에 나타난 바와 같이 조면화되어 요철이 발생된 것을 발견하였다. 결국, 양호한 조면이 얻어짐을 확인하였다.

이후, 상기 조면화된 구리-피복 적층판을 염산(1:1)에 침지하였으나, 조면의 변형 및 용해는 발견되지 않았다. 결국, 내산성이 우수함을 확인하였다.

#### 실시에 2

실시에 1에서와 마찬가지로, 유리조작으로 충전된 에폭시 수지의 구리-피복적층판의 표면을 상기 표 1과 같은 에칭액중에 1분간 침지하여 녹방지 피막을 제거했다. 다음에, 아래의 표 3에 나타난 바와 같은 조성을 갖는 제 3의 에칭용액 또는 에칭액중에 5분간 침지하여 구리-피복 적층판의 구리표면을 조면화시켰다.

[표 3]

온도 : 25℃	
K <sub>2</sub> SO <sub>5</sub>	250 g/l
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	90 g/l
BTA	5 g/l
NaCl	0.2 g/l

표 2와 3에서도 알수 있듯이, 제 3의 에칭액은 과산화수소(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)를 과산화일황산칼륨(K<sub>2</sub>SO<sub>5</sub>)으로 대체한 것을 제외하고는 제 2의 에칭액과 실질적으로 동일하다.

마찬가지로, 상기 구리표면을 전자현미경에 의해 관찰하여, 표면에 도 7a 및 7b 나타난 바와 같은 돌기들이 형성되어 조면화된 것을 확인하였다. 실시예 2는, 실시예 1과 비교하여, 구리표면의 조면화의 상태가 다소 약하고 요철이 불균일했다. 이는 과산화황산칼륨(K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)등의 혼합물이 과산화일황산칼륨(K<sub>2</sub>SO<sub>5</sub>)에 혼합되었기 때문일 것이다.

이후, 상기 조면화된 구리-피복 적층판을 염산 (1:1)에 침지하였으나, 조면의 변색 및 용해는 발견되지 않았다. 결국, 실시예 1에서와 마찬가지로 내산성이 우수함을 확인하였다.

#### 실시에 3

실시에 1 및 2에서와 마찬가지로, 유리조작으로 충전된 에폭시 수지의 구리-피복 적층판의 표면을 상기 표 1과 같은 에칭액중에 1분간 침지하여 녹방지 피막을 제거했다. 다음에, 아래의 표 4에 나타난 바와 같은 조성을 갖는 제 4의 에칭 용액 또는 에칭액중에 5분간 침지하여 구리-피복 적층판의 구리표면을 조면화시켰다.



[표 4]

온도 : 25℃	
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	80 g/l
HClO <sub>4</sub>	150 g/l
BTA	5 g/l
NaCl	0.2 g/l

표 2와 4에서도 알수 있듯이, 제 4의 에칭액은 황산(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)를 과염소산(HClO<sub>4</sub>)으로 대체한 것을 제외하고는 제 2의 에칭액과 실질적으로 동일하다. 마찬가지로, 상기 구리표면을 전자현미경에 의해 관찰하여, 표면에 도 8a 및 8b에 나타난 바와 같은 돌기들이 형성되어 조면화된 것을 확인하였다.

이후, 상기 조면화된 구리-피복 적층판을 염산 (1:1)에 침지하였으나, 조면의 변색 및 용해는 발견되지 않았다. 결국, 실시예 1 및 2에서와 마찬가지로 내산성이 우수함을 확인하였다.

실시에 1 내지 3에 있어서, 도 4a 및 4b 도 7a 및 7b, 도 8a 및 8b에 나타난 전자현미경 사진은, 각각, 45도의 경사각으로 찍어서 2000배 및 5000배로 확대시킨 제2의 전자 이미지이며, 도 5a 및 6a에 나타난 전자현미경 사진은, 각각 0도의 경사각으로 찍어서 750배로 확대시킨 제2의 전자 이미지이다.

실시에 4-10

실시에 1 내지 3에서와 마찬가지로, 유리조각으로 충전된 에폭시 수지의 구리-피복 적층판들이 표면을 상기 표 1과 같은 에칭액중에 1분간 침지하여 녹방지 피막을 제거했다. 다음에 아래의 표 5에 나타난 바와 같은 조성들을 갖는 각각의 에칭용액 또는 에칭액들중에 적층판들을 5분간 침지하였다.

[표 5]

온도 : 25℃		
실시예 4	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	80 g/l
	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	150 g/l
	BTA	6 g/l
	NaCl	0.2 g/l
실시예 5	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	80 g/l
	NH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> H	100 g/l
	BTA	6 g/l
	NaCl	0.2 g/l
실시예 6	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	80 g/l
	HOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> H	130 g/l
	BTA	6 g/l
	NaCl	0.2 g/l
실시예 7	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	80 g/l
	CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	100 g/l
	BTA	6 g/l
	NaCl	0.2 g/l
실시예 8	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	80 g/l
	HNO <sub>3</sub>	50 g/l
	BTA	6 g/l
	NaCl	0.2 g/l
실시예 9	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	20 g/l
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	90 g/l
	BTA	6 g/l
	NaCl	16 g/l
실시예 10	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	20 g/l
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	45 g/l
	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	75 g/l
	BTA	9 g/l
	SnCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	40 g/l

마찬가지로 상기 각 구리표면을 전자현미경에 의해 관찰하였다. 그 결과, 각각, 표면에 도 9a 및 9b 도 15a 및 15b 나타낸 바와 같은 돌기들이 형성되어 조면화된 것을 확인하였다. 도 9a 및 9b 내지 도 15a 및 15b 에 있어서, 전자현미경 사진은, 각각, 45도의 경사각으로 찍어서 2000배 및 5000배로 확대시킨 제2의 전자 이미지이다.

이후, 상기 조면화된 구리-피복 적층판을 영산 (1:1)에 침지하였으나, 조면의 변색 및 용해는 발견되지 않았다. 결국, 각 적층판들의 내산성이 우수함을 확인하였다.

전술한 설명에서 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 에칭액에 의하면, 구리의 표면이 내산성이 우수한 조면으로 형성되므로 인쇄 배선 기판의 제조시에 구리 도전 패턴층과 외층 재료가 서로 견고하게 고착되고, 이에 따라 제조가 단순화된다.

#### 실시예 11

유리조각으로 충전된 에폭시 수지의 구리-피복 적층판을 도 3에 도시된 공정 흐름도의 순서대로 처리하여, 표면상태 검사용 감사편과 박리강도 측정용 감사편을 준비했다. 더 상하게는, 아래의 표 6과 같은 조성을 갖는 프리딥핑 용액중에 30초간 침지하여 프리딥핑 처리를 실시한 다음에, 아래의 표 7에 나타낸 바와 같은 조성을 갖는 에칭액을 이용하여 에칭 처리를 실시하였다.

[표 6]

온도 : 25℃	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	90 g/l
BTA	6 g/l
NaCl	0.2 g/l

[표 7]

온도 : 25℃	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	90 g/l
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	80 g/l
BTA	6 g/l
NaCl	0.2 g/l

표면상태 감사용 감사편을 전자현미경에 의해 관찰하여, 표면에 높이가 약 5 $\mu$ m인 다수의 바늘모양 돌기들이 형성되고 우수한 조면이 얻어진 것을 확인하였다. 박리강도 측정용 감사편을 이용하여 박리강도를 측정하였다. 그 결과, 0.8 kg/cm의 필요 박리강도를 초과하여, 실제적으로 충분한 1.3kg/cm의 박리강도가 얻어졌음을 확인하였다.

전술한 실시예에서는, 알칼리 탈지, 산성 탈지, 및 프리딤핑 처리를 실시한다. 그러나, 내층 재료의 구리박의 표면이 깨끗한 경우에는, 상기와 같은 처리를 생략할 수도 있다.

두말할 나위없이, 도 1의 종래의 제조방법에서의 회로형성 공정과 적층 공정 사이의 조면화 처리들을 본 발명에 따른 알칼리 탈지 처리로부터 건조 처리 까지의 일련의 조면화 처리들에 의해 대체하는 것이 가능하다.

이상, 본 발명의 특정한 예를 설명하였지만, 상기의 교시에 비추어 볼 때, 본 발명의 수정과 변경이 명백히 가능하다. 그러므로, 부속 청구항들의 범위내에서, 본 발명이 특별히 전술된 것과 다르게 실시될 수도 있다.

#### 발명의 효과

이상 설명한 바와 같이, 본 발명의 에칭액에 의하면, 조면의 내산성이 증대된 구리 도전 패턴층을 제공할 수가 있다.

또한, 본 발명에 따른 인쇄 배선 기판의 제조 방법에 의하면, 내층 재료의 표면이 깊게 조면화되고, 즉 표면에 급경한 요철이 형성되고, 외층 재료와 내층 재료가 견고하게 고착된다. 또한, 본 발명의 방법에 의하면, 핑크링과 같은 흠의 발생이 방지된다.

전술한 바와 같이, 본 발명에 따른 인쇄 배선 기판의 제조 방법에서는, 내층재료의 구리박의 표면을 에칭액에 의해 조면화한 다음에, 이 구리박을 패터닝 처리를 실시하여 구리도전 패턴층을 형성하고, 이 구리도전 패턴층에 외층 재료를 적층한다. 그러므로, 녹방지와 같은 패터닝 이전의 처리를 생략할 수가 있어서, 공정의 수가 감축된다. 에칭 처리 이전에 알칼리 탈지 및 산성 탈지 처리를 실시하면, 내층 재료의 구리박의 표면이 불결하더라도 그 질(quality)을 향상시킬 수가 있다.

#### (57) 청구의 범위

청구항 1. 다음의 식들, 즉  $XG_n(OH)_m$  및  $HXO_n$ , (X는 중심원자, m은 0 이상의 정수, n은 10이상의 정수) 중의 하나로 표현되는 옥소산 군으로부터 선택된 하나 이상의 제 1화합물 및 이의 유도체와, 과산화물 군으로부터 선택된 하나 이상의 제 2화합물 및 이의 유도체를 함유하는 주 성분과, 하나 이상의 아질과 하나 이상의 할로겐화물을 함유하는 보조성분을

포함하는 것을 특징으로 하는 에칭액.

청구항 2. 제1항에 있어서, 상기 식중의  $m$ 이 2이상인 것을 특징으로 하는 에칭액.

청구항 3. 제1항에 있어서, 상기 식중의  $m+n$ 이 4이상인 것을 특징으로 하는 에칭액.

청구항 4. 구리표면의 조화처리 방법으로서, 상기 구리 표면의 에칭액, 즉  $X_2(OH)_2$  및  $H_nXO_{m+n}$  ( $X$ 는 중심원자,  $m$ 은 0 이상의 정수,  $n$ 은 1이상의 정수) 중의 하나로 표현되는 옥소산 군으로부터 선택된 하나 이상의 제 1화합물 및 이의 유도체와, 과산화물 군으로부터 선택된 하나 이상의 제 2화합물 및 이의 유도체를 함유하는 주 성분과, 하나 이상의 아졸과 하나 이상의 할로겐화물을 함유하는 보조 성분을 포함하는 에칭액을 이용한 에칭을 실시하여 상기 구리 표면에 바늘 모양의 돌기를 형성하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 구리표면의 조화처리 방법.

청구항 5. 제4항에 있어서, 상기 식중의  $m$ 이 2이상인 것을 특징으로 하는 구리표면의 조화처리 방법.

청구항 6. 제4항에 있어서, 상기 식중의  $m+n$ 이 4이상인 것을 특징으로 하는 구리표면의 조화처리 방법.

청구항 7. 적층 구리박상의 절연층을 갖는 내층 재료를 이용한 인쇄 배선 기판의 제조 방법으로서, 상기 내층 재료의 구리박의 표면을 에칭액, 즉 다음의 식들 즉  $X_2(OH)_2$  및  $H_nXO_{m+n}$  ( $X$ 는 중심원자,  $m$ 은 0 이상의 정수,  $n$ 은 1이상의 정수) 중의 하나로 표현되는 옥소산 군으로부터 선택된 하나 이상의 제 1화합물 및 이의 유도체와, 과산화물 군으로부터 선택된 하나 이상의 제 2화합물 및 이의 유도체를 함유하는 주성분과, 하나 이상의 아졸과 하나 이상의 할로겐화물을 함유하는 보조 성분을 포함하는 에칭액에 의해 조화 처리하는 공정과, 상기 조화된 구리박을 패터닝 처리를 실시하여 구리 도전 패턴층을 형성하는 공정과, 상기 구리 패턴층의 표면에 절연 외층 재료를 적층하는 공정들을 포함하는 것을 특징으로 하는 인쇄 배선 기판의 제조방법.

청구항 8. 제7항에 있어서, 상기 에칭액을 이용한 조화처리공정 이전에 탈지 처리 및 프리딥핑 처리를 실시하는 것을 특징으로 하는 인쇄 배선 기판의 제조방법.

청구항 9. 제7항에 있어서, 상기 식중의  $m$ 이 2이상인 것을 특징으로 하는 인쇄 배선 기판의 제조방법.

청구항 10. 제7항에 있어서, 상기 식중의  $m+n$ 이 4이상인 것을 특징으로 하는 인쇄 배선 기판의 제조방법.

청구항 11. 제8항에 있어서, 상기 식중의  $m$ 이 2이상인 것을 특징으로 하는 인쇄 배선 기판의 제조방법.

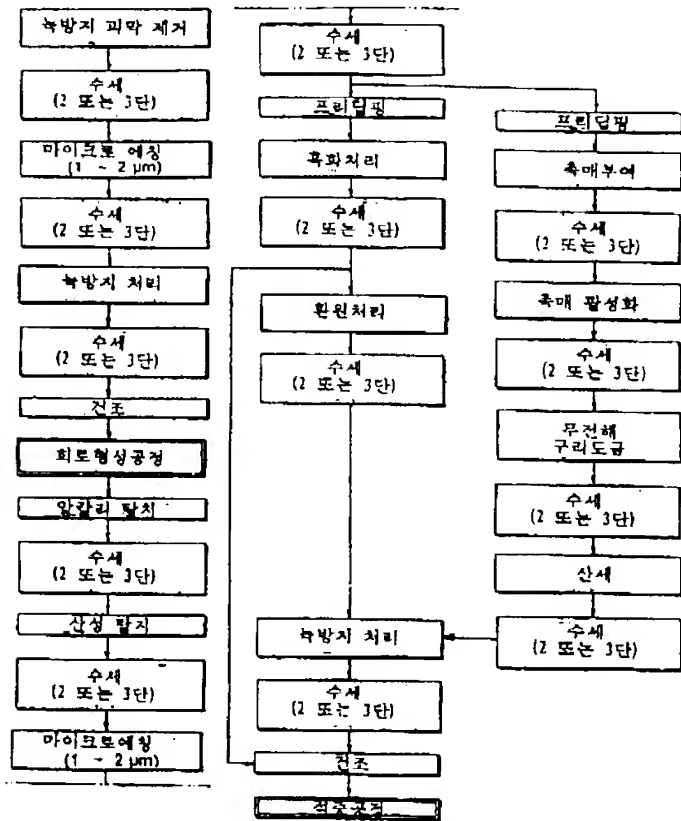
청구항 12. 제8항에 있어서, 상기 식중의  $m+n$ 이 4이상인 것을 특징으로 하는 인쇄 배선 기판의 제조방법.

※ 참고사항 : 최초출원 내용에 의하여 공개되는 것임.

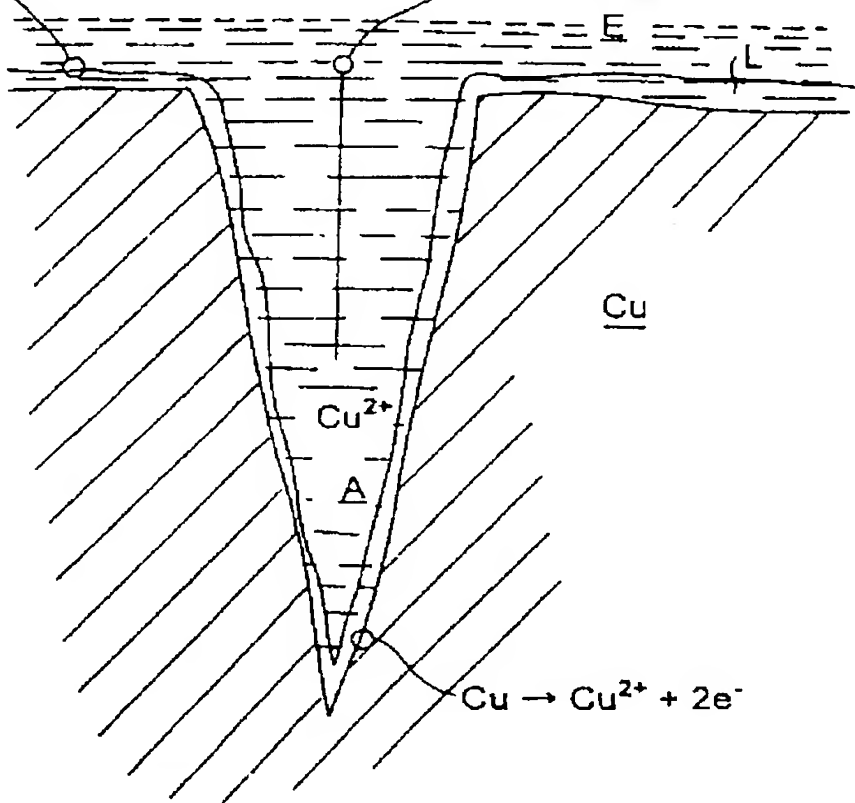
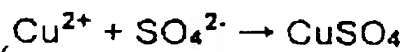
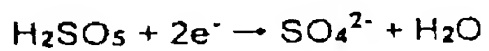
도면

도면1

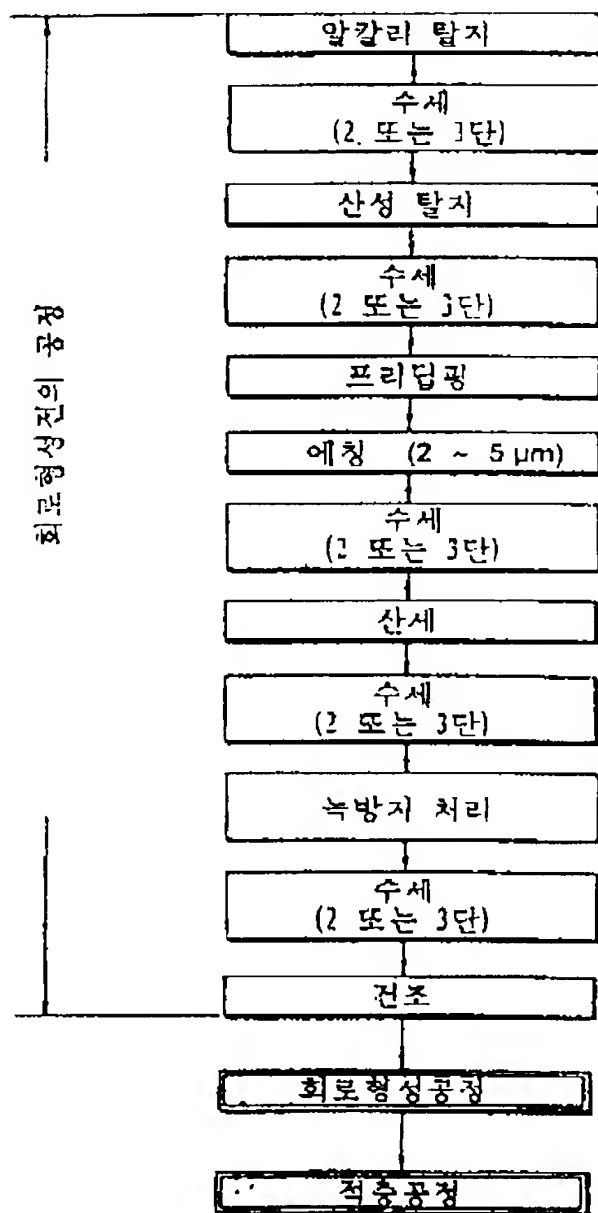
종래 기술



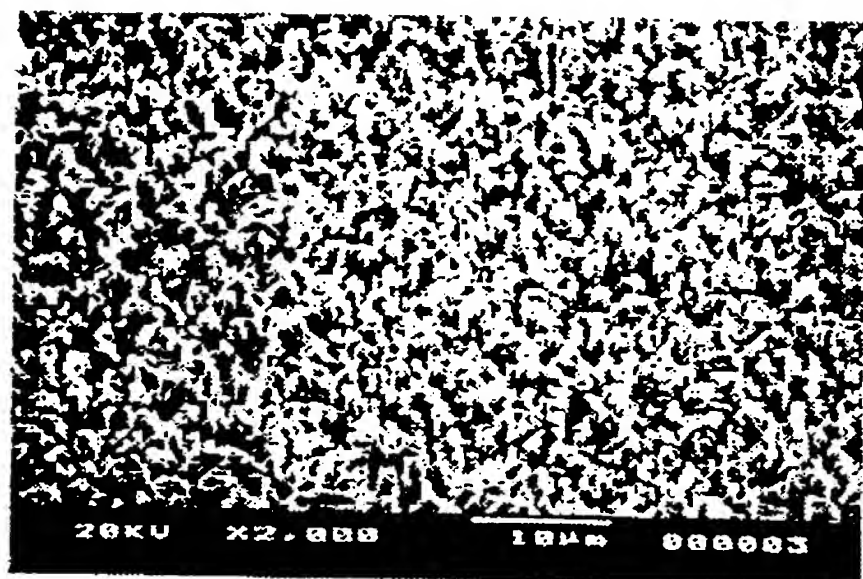
도면2



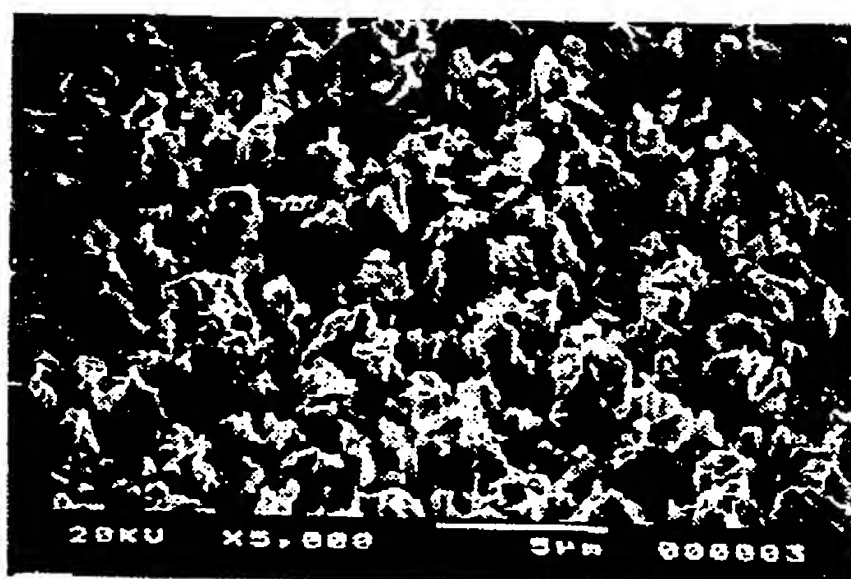
도면3



도면4a



도면4b

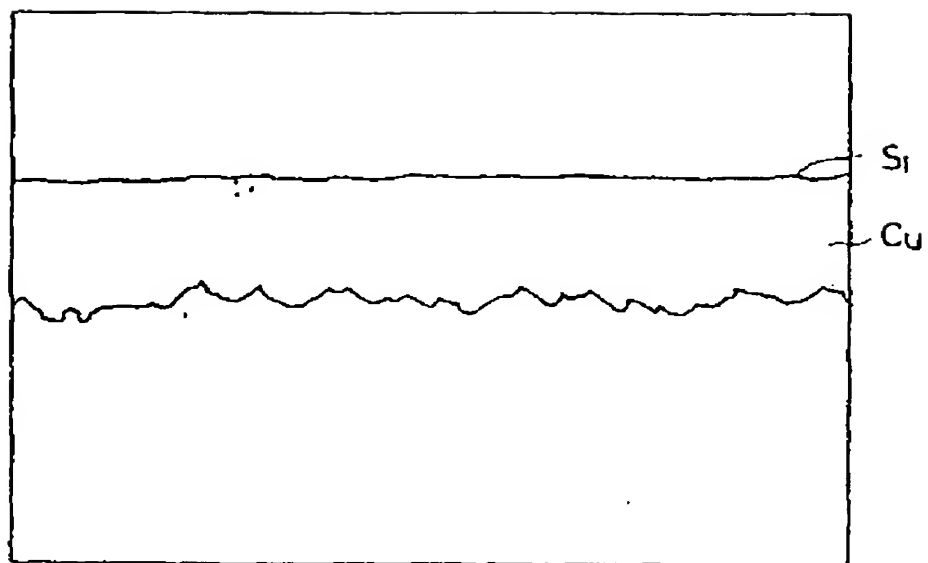


도면5a

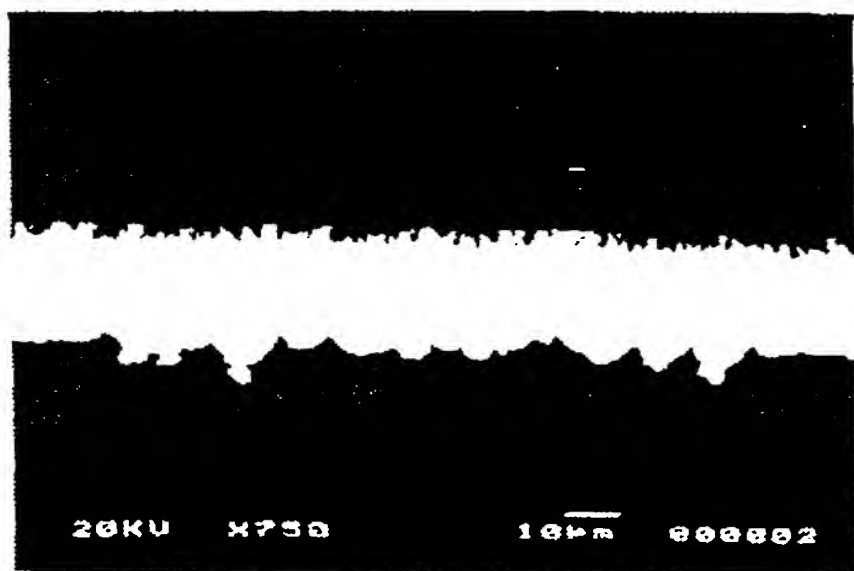




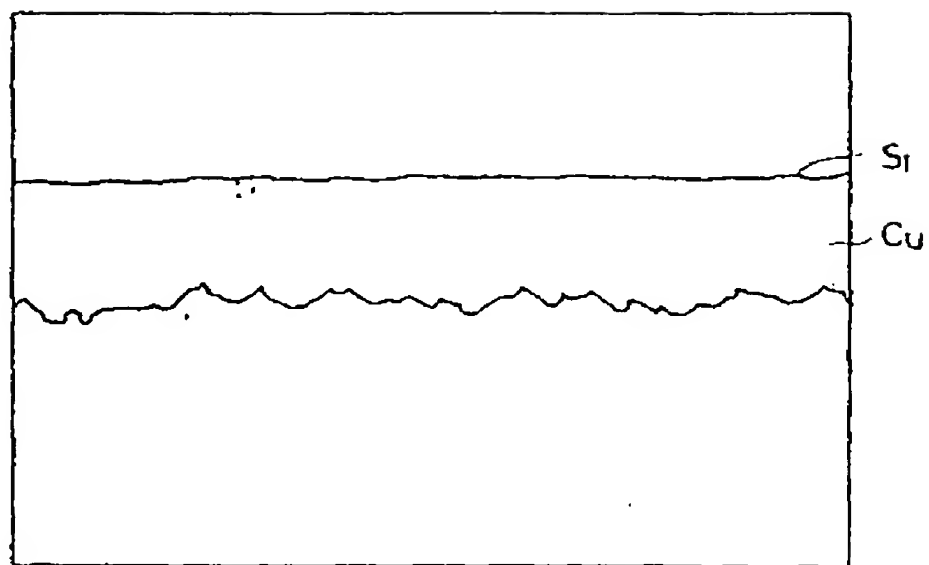
도면5b



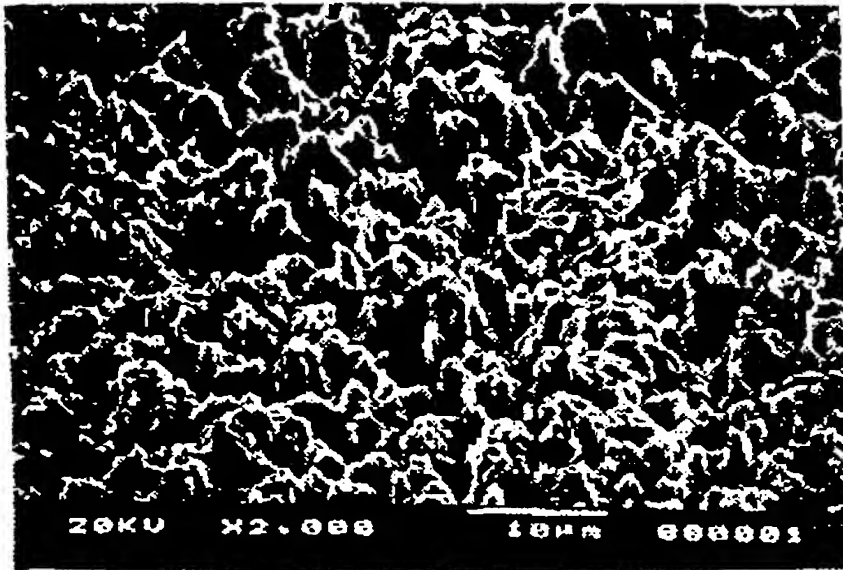
도면6a



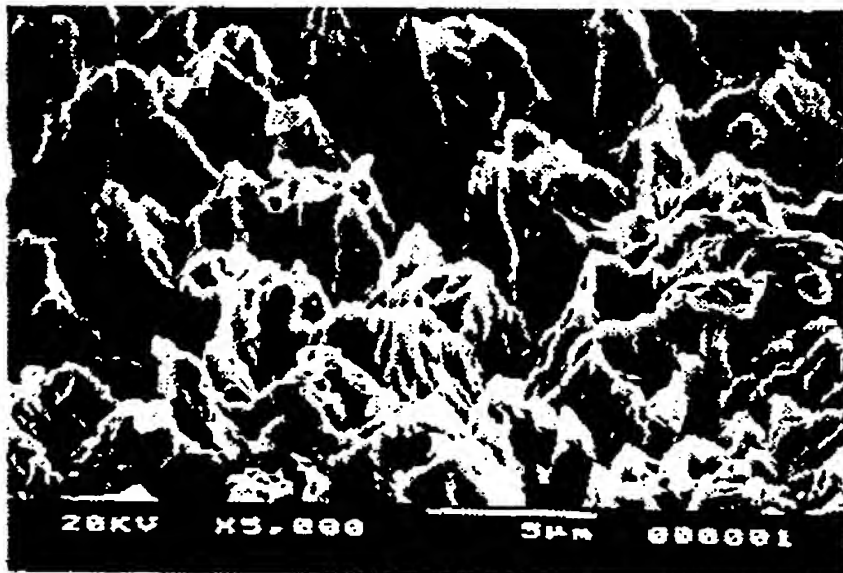
도면6b



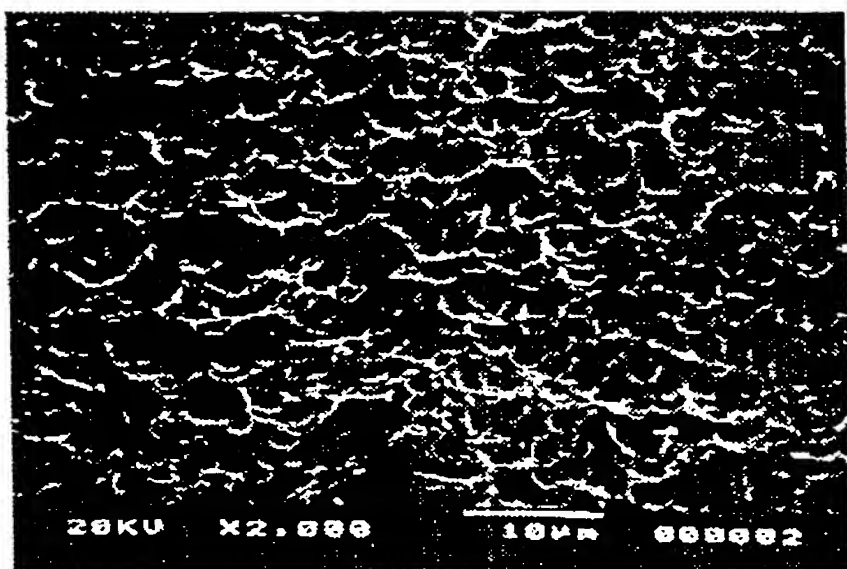
도면7a



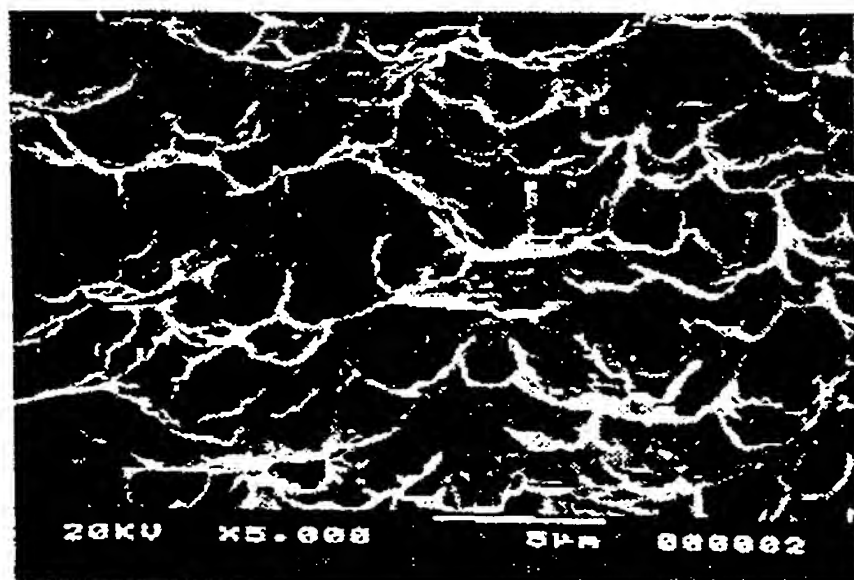
도면7b



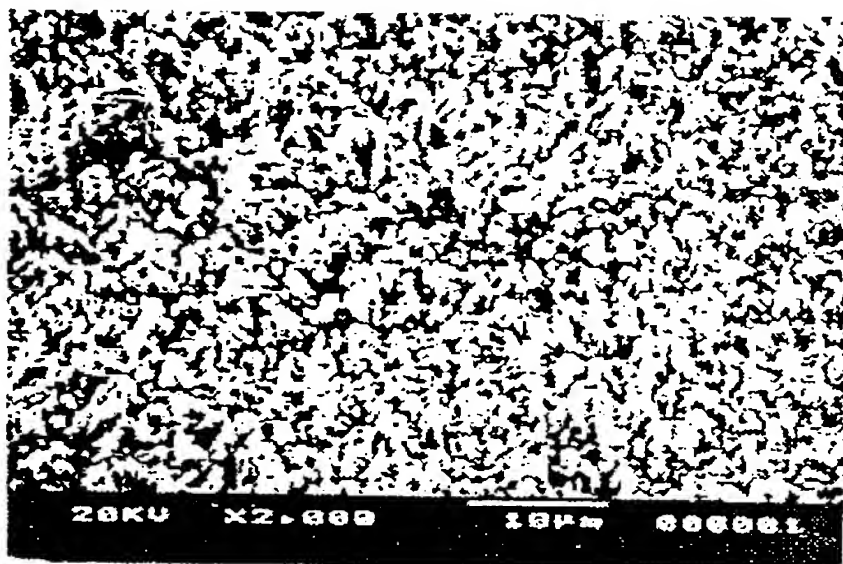
도면8a



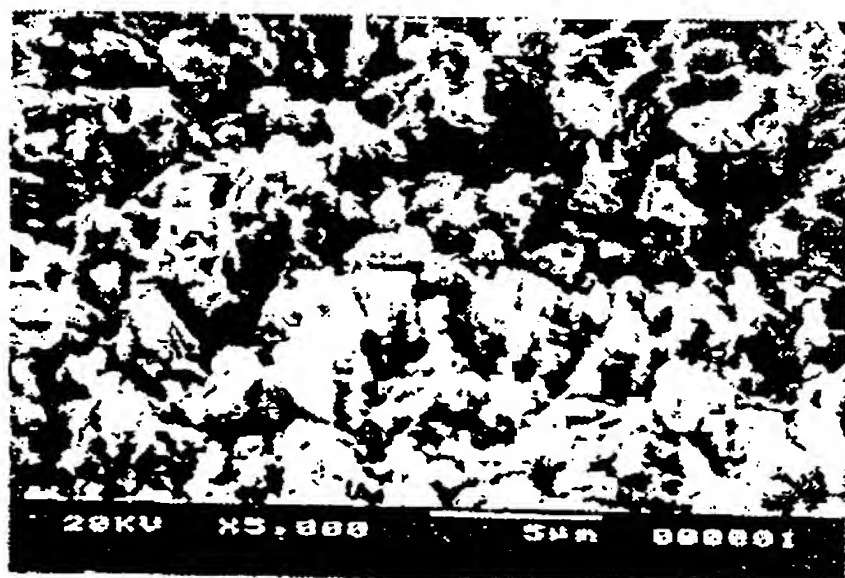
도면8b



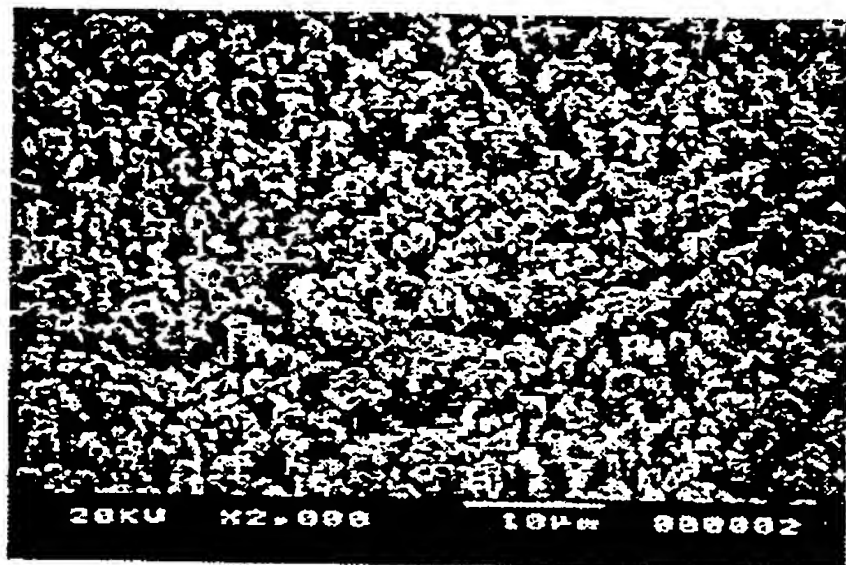
도면9a



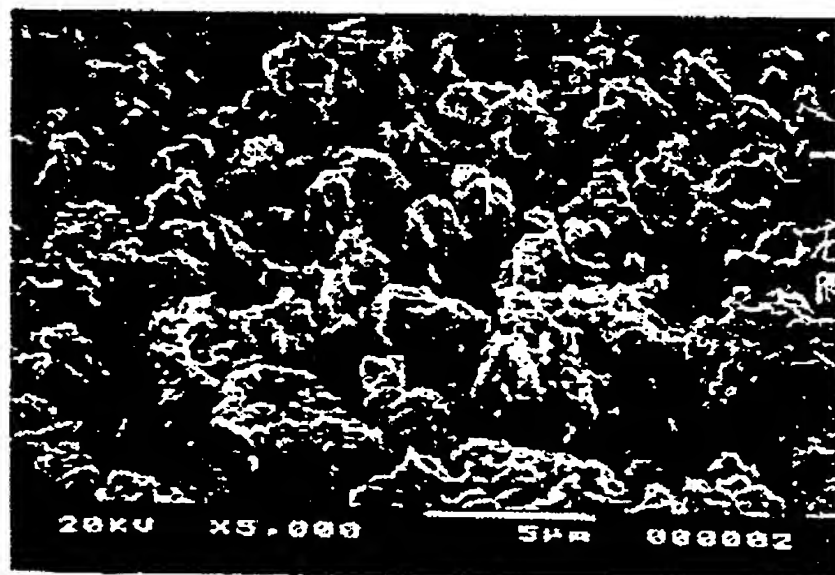
도면 9b



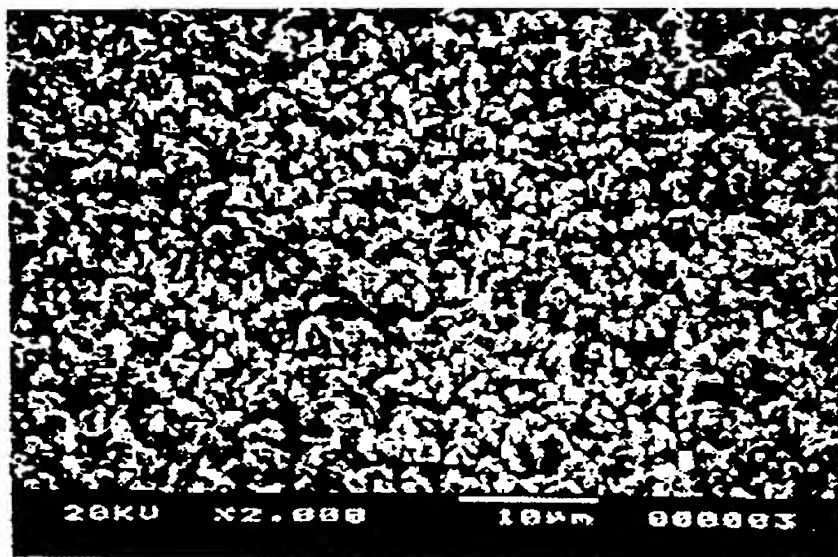
도면 10a



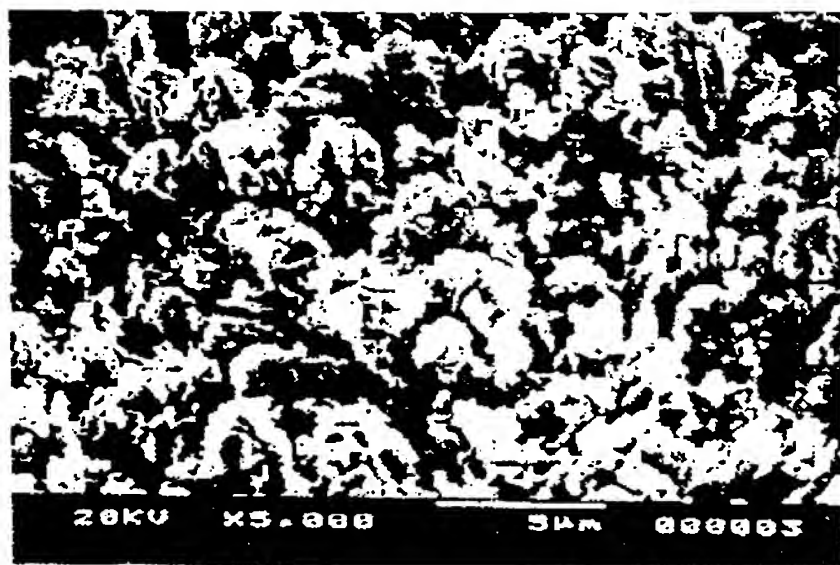
도면 10b



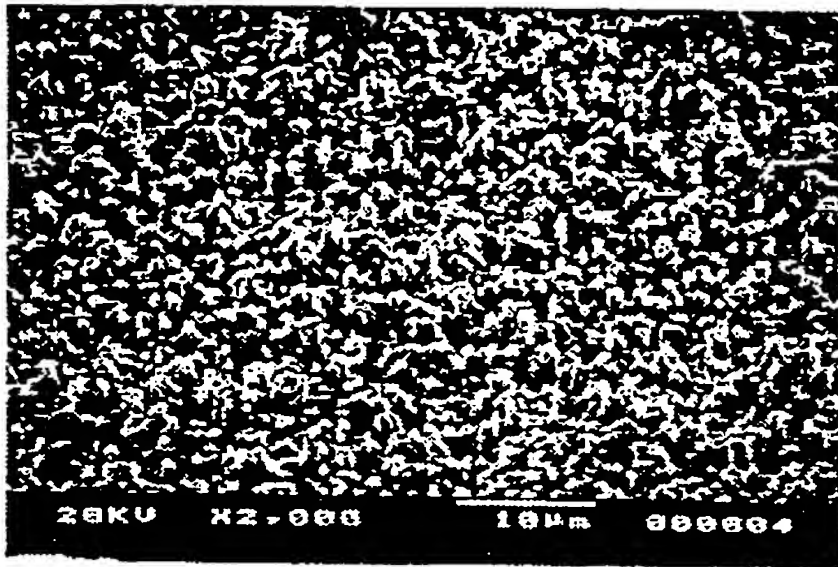
도면 11a



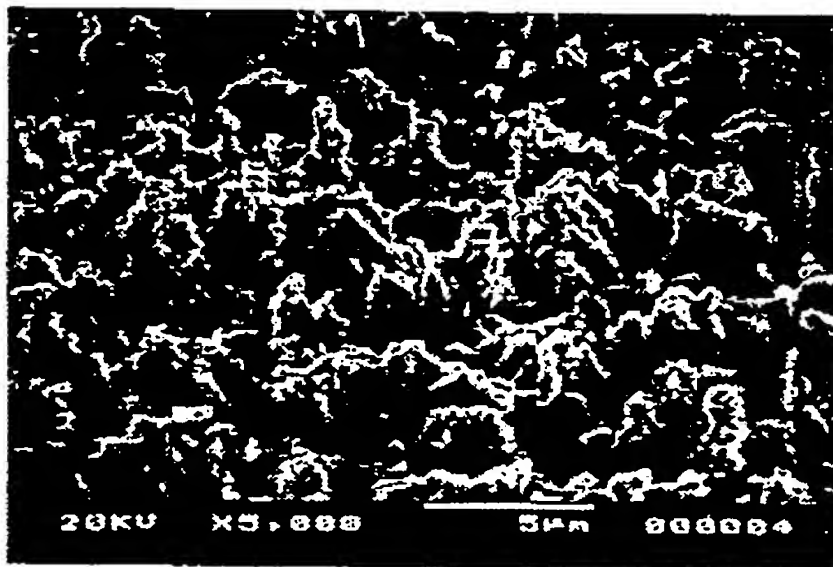
도면 11b



도면 12a

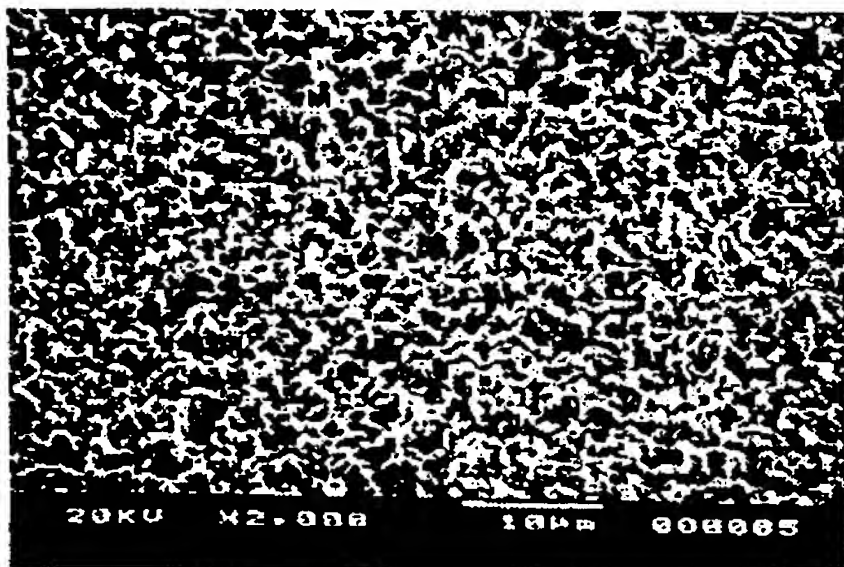


도면 12b

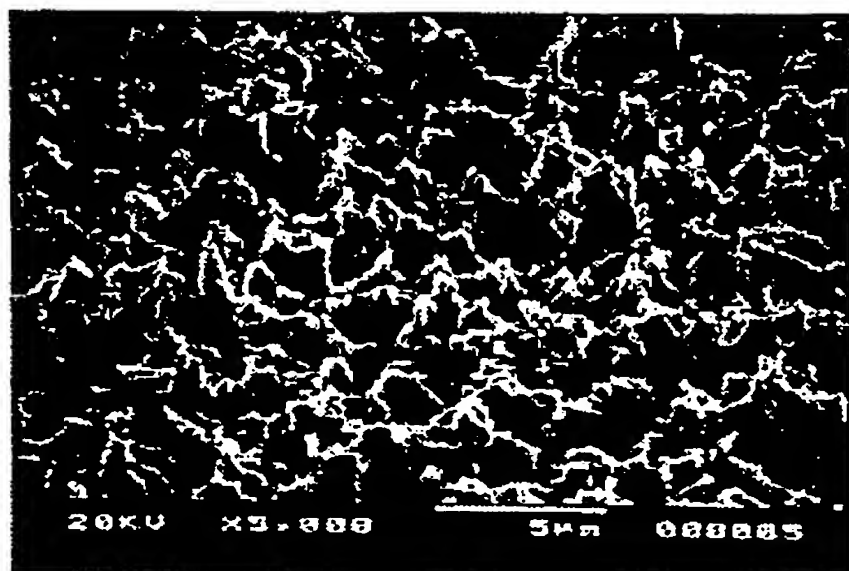


도면 13a

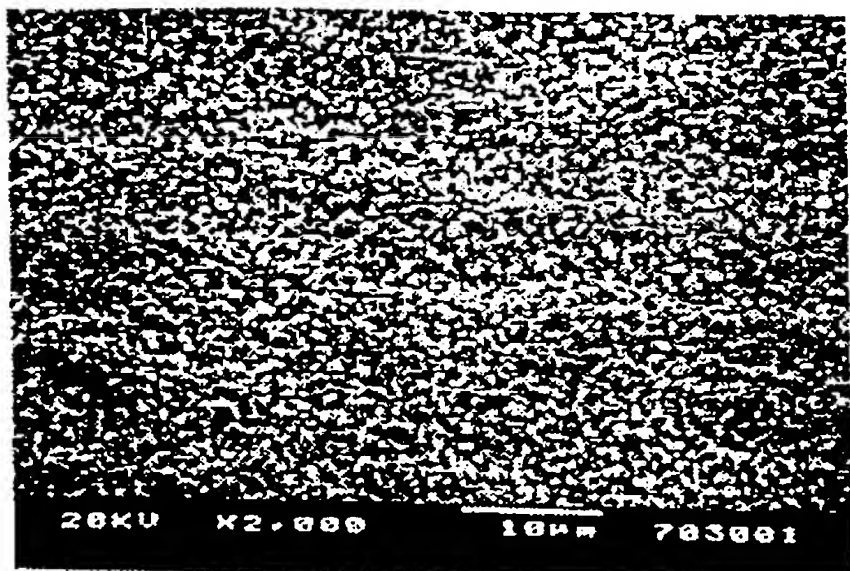




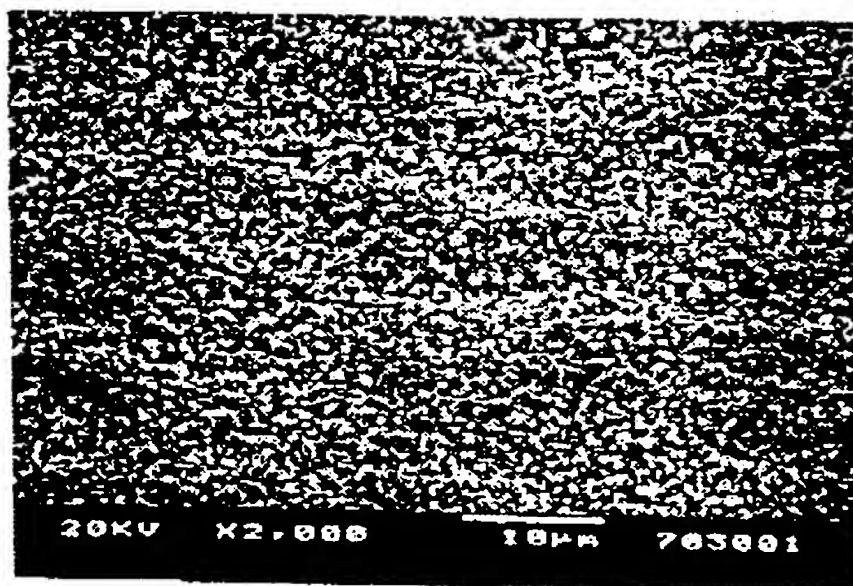
도면 13b



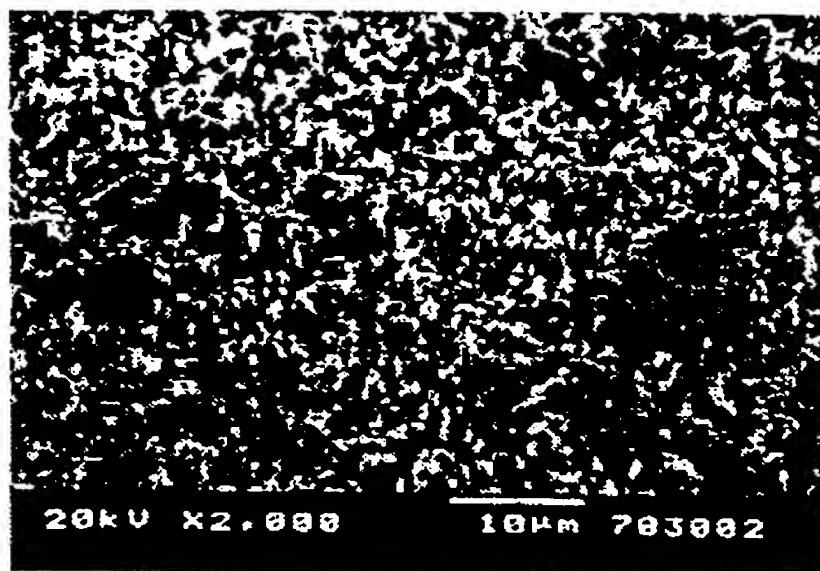
도면 14a



도면 14b



도면 15a



도면 15b

